# Zur Kenntnis der Amide der Dithiosalicylsäure

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Erich Manns**
aus Gelnhausen

---

**Marburg 1928**
Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Referent: Reg.-Rat Prof. Dr. A. Reissert.

Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 2. August 1927

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

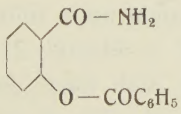
Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

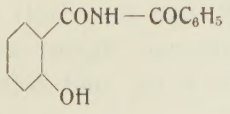
https://archive.org/details/IA41556026_0097

## Theoretischer Teil.

Vor etwa 20 Jahren hatten Titherley und Hicks[1] bei der nassen Benzoylierung von Salicylamid nach Schotten-Baumann festgestellt, daß die Reaktion der Benzoylierung bei dem Ersatz des Hydroxylwasserstoffs gegen den Benzoylrest, also bei der Bildung eines Monobenzoates nicht stehen bleibt, sondern auch noch das eine Wasserstoffatom der Carbonamidgruppe durch die besagte Gruppe substituiert wird, und zwar unter Bildung eines Dibenzoylderivates. Der jetzt noch übrig bleibende der Reaktion verfügbare Wasserstoff, nämlich der der Carbonamidgruppe, wird unter diesen Bedingungen nicht angegriffen, vielmehr erst beim Benzoylieren in Pyridinlösung ein Tribenzoat erhalten. Bei der gewöhnlichen Schotten-Baumannschen Reaktion, also der Einwirkung von Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge, waren in der Hauptsache nur zwei Benzoylderivate erhalten worden, nämlich ein Monobenzoat vom Schmelzpunkte 208° (ein Körper, der bereits von Gerhardt und Chiozza beschrieben war); ferner ein Dibenzoylprodukt vom Schmelzpunkt 129°. Nur bisweilen konnte auch in stark zurücktretender Menge ein Körper vom Schmelzpunkte 144°, der ebenfalls ein Monobenzoylderivat darstellte, erhalten werden. Es mußten somit beiden erhaltenen Monobenzoaten die Formeln:




und




[1] Soc. **87**, 1207.

zukommen. Letztere war auch schon von Gerhardt für sein hochschmelzendes Produkt angenommen worden. Nun fand Titherley, daß das erstere sich zunächst zwar in Alkali nicht löste, allmählich aber unter Gelbfärbung von ihm angegriffen wurde und sich in das hochschmelzende Isomere umlagerte. Somit waren also die wenn überhaupt vorhandenen, geringfügigen Ausbeuten an jenem labilen Produkt erklärlich und durch Modifizierung der Schotten-Baumannschen Reaktion (Azylieren bei Gegenwart von Soda unter Rühren) war die Ausbeute bedeutend gesteigert worden.

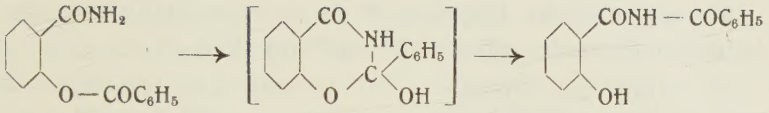
Titherley schrieb, entgegen der früheren Auffassung, dem zweiten hochschmelzenden Isomeren, d. h. dem stabilen, eine sog. Iminohydroxy-Formel zu, so daß sich die Beziehungen der Umlagerung beider Monobenzoate aus dem Schema:

Fp. 144° labil  Fp. 208° stabil

ergaben.

Titherley hatte jene Tautomerie der Carbonamidgruppe angenommen, weil er sonst unter anderen Umständen hätte eine freie Wanderung der Acylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff annehmen müssen, welche Ansicht Auwers[1] vertrat. Die Folgezeit brachte eine längere Diskussion zwischen beiden Forschern, in deren Verlauf Titherley von der Iminohydroxy-Formel, die er auf gewisse Eigenschaften des hochschmelzenden Körpers gestützt hatte, abkam, jedoch der Annahme einer freien Wanderung der Acylgruppe widerstrebend eine sog. „Metoxazon-Tautomerie" aufstellte. Es sollte sich intermediar ein labiler Sechsring durch Wanderung des einen Wasserstoffatoms vom Stickstoff zum Sauerstoff der Benzoylgruppe bilden. Diesen nicht isolierten Körper nannte er 2-Phenyl-2-oxy-benzo-metoxazin, 4-on, und dieser sollte sich nach dem Schema:

[1] B. **38**, 3256 (1905).



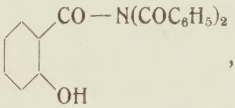

labil (Fp. 144°) stabil (Fp. 208°)

bilden.

Die so frei gewordene Hydroxylgruppe bietet nach Titherley einen neuen Angriffspunkt für die weitere Benzoylierung. So werde bei der Benzoylierung des Salicylamids sukzessive immer erst der Hydroxylwasserstoff angegriffen, dann erfolge Umlagerung über den labilen Ring und abermals wieder Substitution des Hydroxylwasserstoffs, bis aller der Benzoylierung verfügbare Wasserstoff substituiert sei[1].

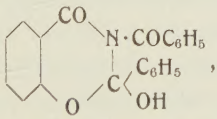
Das erklärt auch das Verhalten des Benzamids bei der Benzoylierung unter gleichen Bedingungen. Da hier die Hydroxylgruppe in o-Stellung wegfällt, ist hier eine Häufung von Acylgruppen am Stickstoff unmöglich[2].

Ein Benzoylprodukt der Konstitution



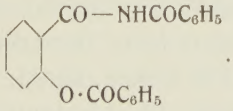

,

also ein N, N'-Dibenzoat, ist nach Titherley offenbar zu unbeständig; dies habe Umlagerungstendenz und isomerisiere sich gemäß der Metoxazon-Tautomerie zu dem labilen Ring




,

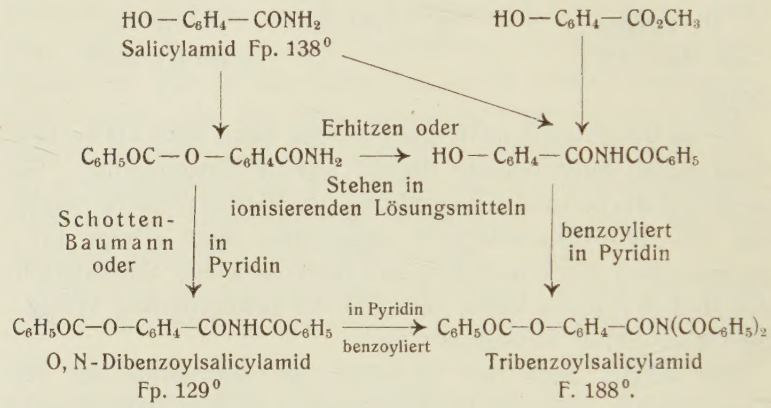
der sich dann zu dem offenkettigen beständigen Dibenzoylprodukt aufspaltet[3]:



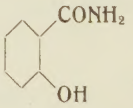

.

[1] Soc. **89**, 2, 1328.
[2] B. **23**, 2349; **25**, 3120; **28**, 434.
[3] Soc. **89**, 2, siehe Zusammenfassung.

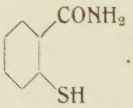
Als schematische Übersicht über die von Titherley gefundenen Benzoate ergibt sich folgendes Bild:




Interessant wäre nun die Aufstellung einer Versuchsreihe bei den betreffenden Schwefelverbindungen. Es entspräche also dem Salicylamid in diesem Falle das Thiosalicylamid, also dem




das




.

Es ist also an Stelle des Hydroxylsauerstoffs der Schwefel getreten. Da ja in der 6. Kolumne des periodischen Systems der Schwefel auf den Sauerstoff folgt, so müßten hier ähnliche Verhältnisse vorliegen und vielleicht käme bei diesen schwefelhaltigen Analogen Licht in die bisher noch so dunkle Metoxazon-Tautomerie, insofern sich vielleicht hier derartige, ringförmig geschlossene Körper infolge größerer Beständigkeit isolieren ließen.

Nun sind aber die Merkaptane sehr leicht luftoxydable Stoffe, und dies ist besonders beim Thiosalicylamid, wie weiter unten sich erweist, der Fall. Man könnte nun diesen Sulfhydrylkörper, da man ja doch die Schotten-Baumannsche Reaktion bei Gegenwart von Natronlauge ausführt, der Einfachheit halber in der Reaktion selbst erzeugen. Bekanntlich werden Disulfide,

besonders aromatische[1], bei denen also infolge der hohen Valenzbeanspruchung der Phenylkerne, ähnlich wie beim Hexaphenyläthan und Tetraphenylhydrazin, bei Diarylsulfiden zwar keine freien Radikale[2], wohl aber eine erhebliche Auflockerung der Bindung der beiden Molekülhälften infolge der Phenylkerne auftritt, gespalten. Die Schwefel-Schwefelbindung ist somit sehr reaktionsfähig und wird leicht von Alkalien angegriffen. Die Reaktion wurde zuerst von Schiller und Otto[3] erkannt. Es werden nämlich Disulfide mit Alkalien in Mercaptan und sulfinsaures Salz disproportioniert. Dies war zugleich eine Darstellungsmethode für Mercaptane sowohl wie für Sulfinsäuren, die bis dahin nur aus dem Sulfonsäurechlorid durch Ersatz des Säurechloridchlors gegen Wasserstoff mittels Zinkstaub erhalten waren. Es ergibt sich für die Aufspaltung das Schema (die Reaktion wurde mit alkoholischer Kalilauge ausgeführt):

$$2\,C_6H_5-S-S-C_6H_5 + 4\,KOH = 3\,C_6H_5SK + C_6H_5SO_2K + 2\,H_2O.$$

An anderer Literaturstelle wird das Auftreten von ArSOH, d.h. also eine Arylsulfensäure[4] als Zwischenprodukt angenommen[5]. Obige Gleichung von Schiller und Otto: Die Spaltung aromatischer Disulfide gelte auch für das 4,4′-Dinitrodiphenyldisulfid, stelle aber nicht die erste Reaktionsphase dar, sondern das Disulfid zerfalle zunächst in Nitromercaptan und einen Stoff, der als ziemlich starkes Oxydationsmittel wirken könne. Vielleicht habe man in diesem Oxydationsmittel die hypothetische Verbindung $NO_2-C_6H_4-SOH$ vor sich, die imstande sei in Mercaptan und Sulfinsäure andererseits zu zerfallen, wie Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoesäure. Ferner erklären Prescott und Smiles[6] verschiedene im folgenden angeführte Reaktionen, die von Disulfiden ausgehen, nämlich die Bildung asymmetrischer Sulfide, des Thioxanthons und Thianthrens mit

[1] Lecher, B. **53**, 577 (1920).
[2] Nach Zinke allgemein für die aromatische Reihe.
[3] B. **9**, 1637 (1876).
[4] Fromm, B. **41**, 2269 (1908).
[5] Name von Fries.
[6] Soc. **99**, 640.

Hilfe von Schwefelsäure (im Falle des Thioxanthons und der asymmetrischen Sulfide noch durch Zusatz eines aromatischen Körpers), durch Annahme einer Sulfensäure als Reaktionszwischenprodukt. Es besteht nach ihnen ein Gleichgewicht:

$$\text{I. } Ar-S-S-Ar + H_2O \rightleftarrows ArSH + ArSOH$$

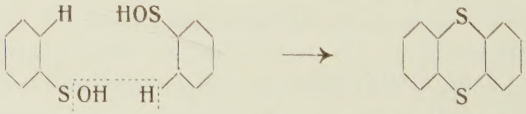
(die Schwefelsäure wirkt dabei katalysierend). Das Gleichgewicht ist bei manchen Stoffen, z. B. Dithiosalicylsäure und Dimethylaminodiphenyldisulfid, so sehr bei gewöhnlichen Bedingungen zugunsten der linken Seite verschoben, daß es erst durch „Abfangen" der ArSOH wahrgenommen werden kann, indem es sich auf Grund des Massenwirkungsgesetzes im Sinne des Pfeiles nach rechts verschiebt. Dieses Abfangen geschieht durch Zusatz eines aromatischen Körpers, und das erhaltene Produkt ist ein Monosulfid, z. B.:

$$(p\text{-}[CH_3]_2N-C_6H_4-S)_2 + C_6H_5OH \longrightarrow (CH_3)_2NC_6H_4-S-C_6H_4OH$$

(also über die intermediäre Sulfensäure, die wieder bei Schwefelsäure mit Phenol sich kondensiert, in allgemeiner Schreibweise zu ArSAr'). Besitzt das Ar, d. h. also der aus dem Disulfid stammende Rest, eine Carboxylgruppe in o-Stellung, dann tritt bei der Schwefelsäure nochmals Kondensation ein zu Thioxanthon:

Asymmetrisches Monosulfid — Thioxanthon.

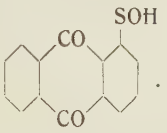
Bei leichtgespaltenen Disulfiden wie Diphenyldisulfid und Abwesenheit von aromatischem Stoff tritt die intermediäre Sulfensäure selbst an die Stelle der zweiten Komponente und bildet




Asymmetrisches Monosulfid — Tianthren

asymmetrisches Monosulfid zu Thianthren sich weiter kondensierend. Das im obigen Schema I vorhandene Mercaptan wird durch die Schwefelsäure wieder zu Disulfid oxydiert, das seinerseits wieder in die Reaktion eingeht.

Diese Sulfensäuren sind im freien Zustande mit einer einzigen Ausnahme bisher noch nicht dargestellt worden; diese ist die Anthrachinonsulfensäure[1]:




Sie ist von K. Fries aus dem $\alpha$-Anthrachinonylschwefelchlorid durch Überführen mit Methylalkohol in das Methoxyderivat, alkalische Verseifung und Ansäuern des erhaltenen Kaliumsalzes gewonnen worden. Der direkte Ersatz des Chlors gegen Hydroxyl gelang nicht. — Die Sulfensäure ist eine schwache Säure, deren Salze leicht Hydrolyse erleiden. Im Gegensatz zur freien Sulfensäure, die mit Dimethylsulfat normalerweise den Methylester liefert, erhält man aus dem Kaliumsalz Methyl-$\alpha$-Anthrachinonylsulfoxyd (also liegen ähnliche Verhältnisse wie bei den Sulfinsäuren vor), so daß den Salzen vielleicht die wahre Säure zugrunde liegt:

$$\mathrm{Ar-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-Me}\ .$$

Die Salze der Anthrachinonylsulfensäure sind schwarz, während die freie Säure leuchtend rot ist.

Wie die Schwefel-Schwefelbindung sich gegen Alkalien als reaktionsfähig erweist, so wird sie auch durch Halogene aufgespalten. Bereits Schiller und Otto[2] haben von einer Einwirkung von Chlor auf Disulfide berichtet. Später hat Zinke[3] ausführliche Arbeiten hierüber veröffentlicht. Läßt man Chlor

---

[1] Fries und Schurman, B. **52**, 2182; Fries, B. **45**, 2965.

[2] B. **9**, 1637 (1876).

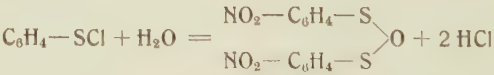
[3] Zinke und Farr, A. **391**, 55 (1912).

auf Disulfide einwirken, so entstehen die Säurechloride der Sulfensäuren. Er hat o-, o'-Dinitrodiphenyldisulfid mit Chlor zum o-Nitrophenyl-Schwefelchlorid gespalten:

Dabei wurde das Disulfid in Tetrachlorkohlenstoff verteilt und Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Bis zur Vollständigkeit des Umsatzes ging dabei ein Teil in Lösung, während statt dessen goldgelbe Kristallnadeln des Chlorides ausfielen. Wesentlich, sogar entscheidend für den Reaktionsverlauf kann dabei das Lösungsmittel sein[1]. So wurde Diphenylmercaptan mit Chlor und Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform behandelt und lieferte das Schwefelchlorid:

Zur Darstellung der Sulfensäurechloride kann nämlich auch von den Sulfhydrylen ausgegangen werden. Chlor hat dabei zunächst zur Schwefel-Schwefelbindung oxydiert und diese zum Schwefelhalogenid gespalten. Im Eisessig jedoch ging die Reaktion weiter bis zum Sulfochlorid:

Sulfensäurechloride sind nun im höchsten Maße reaktionsfähige Körper, Zinke hat damit mannigfache Reaktionen ausgeführt. Mit Wasser setzen sie sich zu in Alkali mit blauer Farbe löslichen Oxyden



um. Das blaue Alkalisalz ist in wäßriger Lösung unbeständig und es tritt rasch Entfärbung der Lösung ein, beständiger ist die Farbe bei Gegenwart von Alkohol.

---

[1] Zinke und Dahm, B. **45**, 3457 (1912).

Die Zersetzung des Hydroxydes verläuft unter Bildung von Disulfid und Disulfoxyd, das bei Alkaliüberschuß zur Sulfinsäure und Sulfensäure gespalten wird. Diese verhält sich dann weiter so wie oben. Natürlich erhält man denselben Reaktionsverlauf aus dem Schwefelhalogenid, aus dem ja die Sulfensäure gewonnen wird:

$$4\,NO_2C_6H_4{-}SOH = (NO_2C_6H_4{-}S)_2 + (NO_2C_6H_4SO)_2$$

$$3\,(NO_2C_6H_4{-}SO)_2 = 4\,NO_2C_6H_4SO_2H + (NO_2C_6H_4S)_2.$$

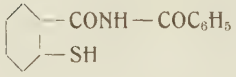
Ich unterwarf nun das Amid der Dithio-salicylsäure der erschöpfenden Benzoylierung mit Natronlauge nach Schotten-Baumann. Es war zu erwarten, daß durch die Natronlauge zuerst die Schwefel-Schwefelbindung gespalten und das Thiosalicylamid in der Reaktion selbst erzeugt würde. Als Nebenprodukt mußte eine zurücktretende Menge Sulfinsäure entstanden sein, die der eigentlichen Benzoylierung des Thiosalicylamides nicht hinderlich sein konnte.

Bei Zusatz der ersten Mengen Benzoylchlorides zu dem im Alkali gelösten Disulfid und Umschütteln trat überhaupt keine Fällung ein, vielmehr hatten sich Öltropfen unumgesetzten Säurechlorides unten abgesetzt; ja, es hatte sich sogar das beim Aufspalten des Dithiosalicylamides abgeschiedene Natriumsalz gelöst und es war eine Gelbfärbung des Reaktionsgemisches eingetreten. Erst nach Zusatz des weiteren Benzoylchlorids unter Kühlung, da Selbsterwärmung eintrat, war die Gelbfärbung nahezu verschwunden. Es hatte sich ein schmieriges Produkt abgeschieden, die überstehende Flüssigkeit zeigte, mit Kongopapier geprüft, schwache Alkalität. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen.

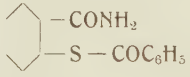
Das dann fest gewordene Reaktionsprodukt wurde zum Zwecke der Herauslösung von eingeschlossener Benzoesäure mit Äther verrieben; trotzdem erwies es sich dann nicht als einheitlicher Körper, denn bei einer Schmelzpunktsprobe zwar erst in einem Temperaturintervall von 40° Zusammenlaufen zur homogenen Schmelze erfolgt. Eine genaue Trennung des

Gemisches, das eine wider Erwarten geringe Ausbeute darstellte, war schwierig, waren doch die Einzelbestandteile drei verschiedene Körper: Mono-, Di-, und Tribenzoat, und zumal das Dibenzoat stets von dem schwerlöslichen Monobenzoat im Ätherauszug enthielt. Beim Auskochen des Rückstandes mit Alkohol konnte dann das Monobenzoat in geringer Menge aus dem Extrakt erhalten werden. Erst nach viermaligem Umkristallisieren aus Xylol, in dem es sehr schwer löslich ist, konnte das zurückbleibende Tribenzoat rein erhalten werden, da auch hier etwas von jener Substanz zurückgeblieben war.

Die im folgenden behandelten Formeln seien hier der Übersicht halber vorweg genommen:



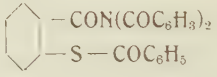

I




II

III

IV



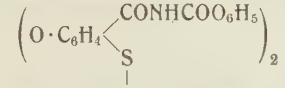

V.

In Analogie mit der Benzoylierung des Salicylamids sollte das Monobenzoat der Körper I sein. Das Monobenzoat der Formel II hätte wie dort bei Gegenwart von Alkali überhaupt nicht beständig sein können. Dem Dibenzoat wäre dann die Formel III zuzuschreiben. Eine Ausnahme bildet hier die Entstehung von Tribenzoat V. Denn der entsprechende Körper des Salicylamides war dort nur in Pyridin erhalten worden. Zweifelhaft war nur noch die Konstitution des erhaltenen Monobenzoates; wäre es der Körper I, so müßte die in ihm vorhandene Sulfhydrylgruppe gemäß dem allgemeinen Verhalten der Mercaptane, d. h. ihrer Oxydation an der Luft, die entsprechende Reaktion zu Disulfid zeigen. Dies ist aber nicht der Fall. Seine Formel wird weiter unten (Seite 17) aufgestellt werden. Aus demselben Grunde ist auch die andere mögliche Annahme des Körpers III, nämlich IV unmöglich.

Es läßt sich nun das Tribenzoat V durch Kochen mit Eisessig unter Abspaltung einer Benzoylgruppe in den Körper III,

also dasselbe Dibenzoat überführen. Es hat somit partielle Verseifung der $-N(COC_6H_5)_2$-Gruppe stattgefunden. Das Tribenzamid dagegen ist ein ziemlich beständiger Körper, der erst durch Kochen mit Kalilauge zerlegt wird.

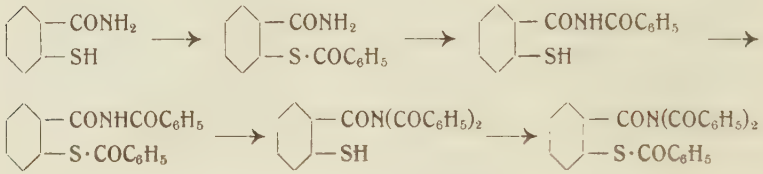
Das Produkt I obiger Zusammenstellung, das doch auch in Analogie mit der Salicylamidreihe hätte gefunden werden müssen, war unter den Reaktionsprodukten nicht vorhanden. Jedoch konnte es in Gestalt seines Disulfids des Körpers



unter den primären Produkten der Reaktion der Benzoylierung nach Schotten-Baumann gefaßt werden. Benzoylieren bei Gegenwart von wenig überschüssiger Natronlauge bis zur Gelbfärbung mit einem Mol Benzoylchlorid auf $^1/_2$ Mol Disulfid. Die Ätherlösung des in Freiheit gesetzten Sulfhydrylkörpers gibt durch wiederholtes Eindunsten infolge Luftoxydation das in Alkohol schwerlösliche Produkt vom Schmelzpunkt 191°. Seine Konstitution dürfte durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung eindeutig erwiesen sein. Es geht beim Verreiben mit Alkali in Lösung, wobei jedenfalls sowohl Aufspaltung der Schwefel-Schwefelbindung wie auch teilweise Abspaltung der Benzoylgruppe erfolgt. Das Nichtvorhandensein von Monobenzoat der Formel II unter den Reaktionsprodukten ist auch im Falle des Thiosalicylamids bezüglich seiner Analogie mit dem Salicylamid leicht einzusehen. Wie das der Salicylamidreihe zeigt auch dieses Benzoat zunächst Unlöslichkeit in Alkali in der Kälte, wird aber mit der Zeit von ihm unter Gelbfärbung angegriffen. Dieses Monobenzoat wurde nur auf besonderem Wege gewonnen und aus dieser seiner Synthese ergibt sich seine Konstituton. Das aus dem Disulfid mit Zinkstaub und Salzsäure gewonnene Mercaptan wurde durch Eindunsten seiner Sodalösung in sein Natriumsalz übergeführt und dies mit Benzoylchlorid unter Benzol umgesetzt.

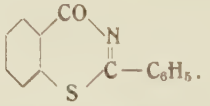
Es läßt sich somit der Sonderfall der fortschreitenden Benzoylierung des Thiosalicylamids in Analogie mit dem von

Titherley angenommenen Reaktionsschema des Salicylamids, dem ich mich auch — allerdings ohne die Annahme der Metoxazon-Tautomerie — anschließen möchte, wie folgt ausdrücken:



so daß die Sulfhydrylgruppe stets der Angriffspunkt der Benzoylierung ist, dann die Umlagerung zum N-acylierten Produkt erfolgt, und der Prozeß sich dann solange unter Wiederfreiwerden der SH-Gruppe wiederholt, bis aller der Benzoylierung verfügbare Wasserstoff ersetzt ist. Der Metoxazon-Tautomerie, die die obigen einzelnen Benzoate durch Bildung und Wiederaufspaltung von Sechsringen miteinander verknüpft, wird erst dann wahre Bedeutung zukommen, wenn derartige Produkte bei der Schotten-Baumannschen Reaktion gefaßt sind. Leider aber scheinen diese Ringe auch im Falle des Thiosalicylamids nur geringe Beständigkeit zu besitzen.

Auch die Synthese des anhydrisierten Ringes aus dem Schwefelmonobenzoat gelang nicht:

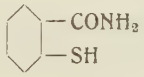


Die Bildung des Tribenzoates bei obiger Benzoylierung nach Schotten-Baumann kann vermieden werden, indem man portionsweise Alkali und Benzoylchlorid abwechselnd zusetzt, also einen Überschuß von Alkali vermeidet. Ein Monobenzoat der Formel Schwefelbenzoyl konnte aber bei keinem der Versuche mit Alkali isoliert werden.

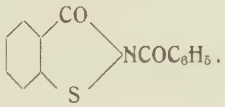
Die geringen Ausbeuten bei der erschöpfenden Benzoylierung bei Gegenwart von überschüssigem Alkali werden erklärt durch die der Bildung der niederen Benzoate entgegenlaufende Wieder-

spaltung durch Alkali (nur das Tribenzoat ist alkalibeständig). Es mußte daher unverändertes Thiosalicylamid im alkalischen Filtrat vorhanden sein, was in der Tat der Fall war.

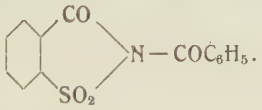
Es fehlt nun noch der Konstitutionsbeweis des einen der drei bei der Schotten-Baumannschen Reaktion erhaltenen Benzoate, nämlich der des beständigen Monobenzoates. Oben war erwähnt (Seite 14), daß es infolge seiner Beständigkeit gegen Luftsauerstoff nicht der Körper I sein könne. Löst er sich doch außerdem nicht in heißer Soda, während das Thiosalicylamid



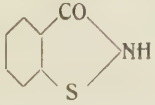
sich darin löst. Es konnte aber auch nicht das Monobenzoat II sein, da ja dessen Synthese, die zugleich seine Konstitution aufs klarste beweist, ein anderes Produkt lieferte. Somit bestand also die Möglichkeit, diesen Körper als ringförmig geschlossen anzunehmen, etwa derart:



Diese Verbindung ist nichts weiter als ein benzoyliertes Säureimid, etwa wie benzoyliertes Phtalimid, und es liegt ihm eine Oxydationsstufe des Schwefels zugrunde, nämlich die hypothetische Sulfensäure. Ein ähnliches Säureimid ist Benzoylsaccharin:

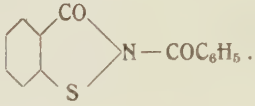


Es müßte sich also der Grundkörper der Formel

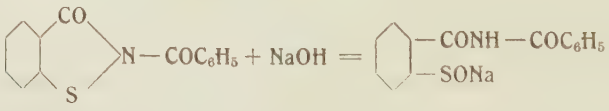


darstellen lassen, der infolge der Nachbarstellung der aktivierenden Gruppen saure Eigenschaften hätte, ähnlich dem

Phtalimid, und der sich dann über sein Natriumsalz benzoylieren ließe. Ist nun das Produkt, das aus den bei der Benzoylierung des Dithiosalicylsäureamides erhaltenen drei Benzoaten isoliert wurde, mit dem hier erhaltenen identisch, dann ist dessen Konstitution als Ringkörper erwiesen:



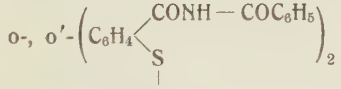
Der erwähnte Grundkörper läßt sich, wie weiter unten beschrieben, sehr glatt durch Abspaltung von BrH aus dem Schwefelbromid erhalten. Es wird nun das Natriumsalz dieses Körpers durch Auflösen in heißer Sodalösung und Eindunsten hergestellt. Verwendet man konzentrierte Sodalösung, so kann man die in ihrem Kristallwasser auf dem Wasserbade schmelzenden reinen, langen Nadeln des Natriumsalzes erhalten, das im obigen Falle wasserfrei erhalten wird. Der Körper bildet ferner ein schwerlösliches mikrokristallines, weißes Silbersalz; charakteristisch ist auch sein gefärbtes, rot-violettes Eisensalz. Das erwähnte wasserfreie Natriumsalz wird dann unter Benzol mit Benzoylchlorid umgesetzt, wobei die farblosen, langen, verfilzten Nadeln des Benzoates in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Beweisend für die Konstitution dieses Körpers dürfte wohl ferner noch die Aufspaltbarkeit dieses benzoylierten Ringes durch Alkalien sein. Dieses Benzoat geht nämlich bei wenig Aceton mit einem Mol Natronlauge unter Gelbfärbung in Lösung, indem sich der Ring im Sinne der Gleichung aufspaltet[1]:



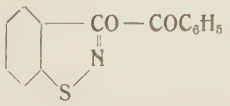
[1] Vgl. A. Reissert, Über Einführung der Benzoylgruppe in tertiäre zyklische Basen als Ringspaltung von Heterozyklen, B. **38**, S. 3415 und S. 3431 (1905).

Die kanariengelbe Salzlösung erleidet Hydrolyse, denn beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine Fällung. Bei Verwendung von überschüssigem Alkali wird dann noch unter Entfärbung das Benzoyl abgespaltet und aus der mit Salzsäure erhaltenen Fällung läßt sich das Diamid der Dithiosalicylsäure isolieren. Es wird also hier zunächst die Schwefelstickstoffbindung und dann erst die Stickstoff-Kohlenstoffbindung des entstehenden Benzoylkörpers aufgesprengt. Wir haben also hier die primäre Bildung einer Sulfensäure

und ihre Disproportionierung in das entsprechende Mercaptan einerseits und ein höheres Oxydationsprodukt (Sulfinsäure) andererseits. In der Tat läßt sich aus der gelben alkalischen Lösung mit Ferricyankali eine Fällung erzielen, die auf das infolge der Zersetzung der Sulfonsäure gebildete Mercaptan hinweist. Da jedoch infolge der Komplexsalzbildung die Fällung starke Mengen anorganischer Substanz enthält, wurde die Oxydation durch Luftdurchleiten bewerkstelligt. Es ließ sich dann ein Körper

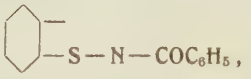


isolieren. Es ist dies als ein Beweis dafür anzusehen, daß ähnlich wie beim Isatin ein Benzoat der tautomeren Form,

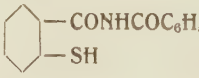


das also noch außerdem in Frage käme, nicht vorliegt, denn dies hätte den Grundkörper wieder unter Abspaltung der Benzoylgruppe zurückliefern müssen. Ferner ist die Schwefel-Stickstoff-Bindung in dem stickstoff-benzoylierten Körper infolge des Ersatzes des Wasserstoffs am Stickstoff im Grundkörper

gegen negative Reste in diesem Falle die schwächere; wie denn überhaupt Sulfensäurederivate — denn das vorliegende Produkt ist als ein o-substituiertes benzoyliertes Sulfensäureamid aufzufassen

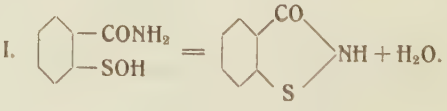


und auch Disulfide infolge der hohen Valenzbeanspruchung durch den Benzolkern für die vom Schwefel ausgehende zweite Bindung wenig Valenz übrig haben. Die Aufspaltung des obigen Ringes zur Sulfensäure und deren Selbstzersetzung bildet somit eine Darstellungsmethode für das Monobenzoat



Als Übersicht über die dargestellten Benzoate ergibt sich nebenstehendes Bild.

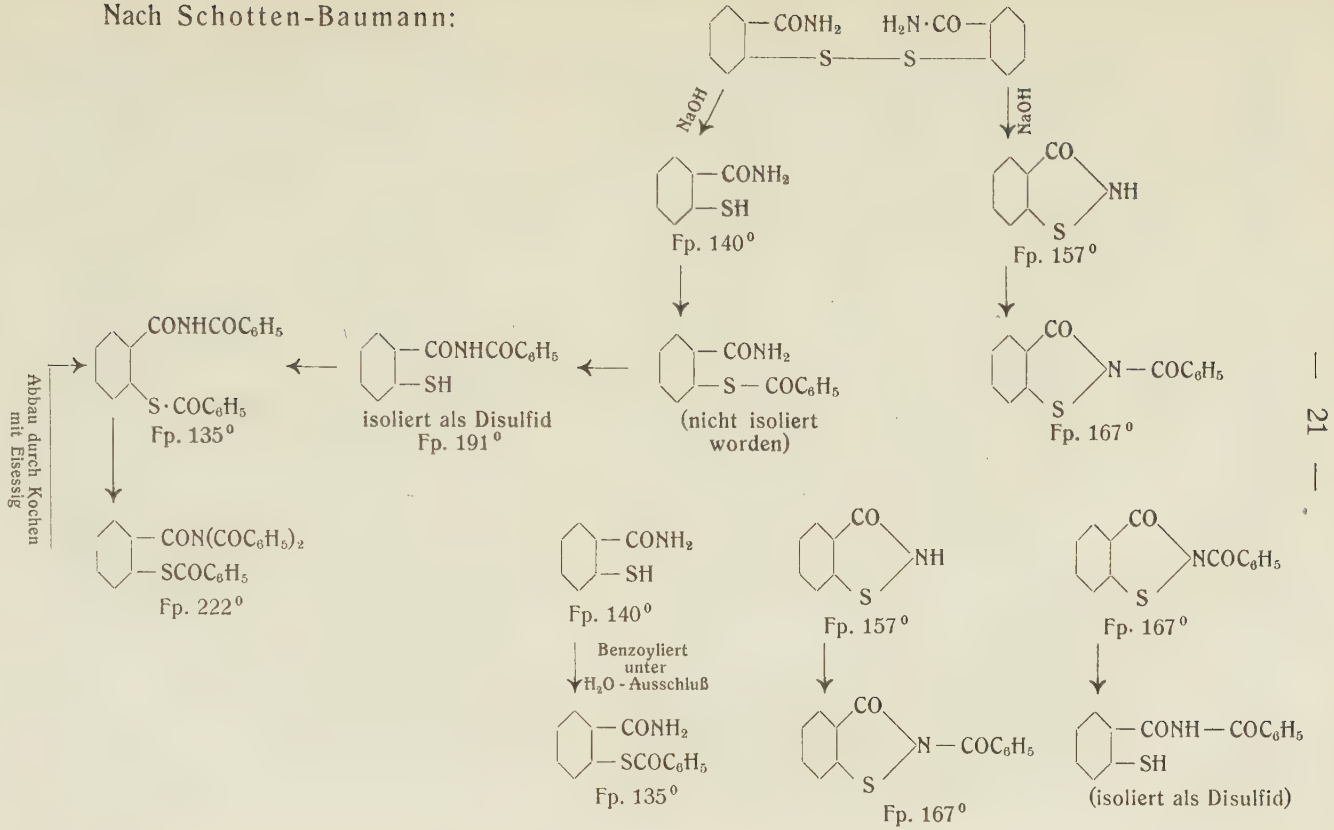
Wir haben in dem diesem Benzoate zugrunde liegenden Ringe eine stabilisierte Sulfensäure vor uns, und dieses so entstandene und infolgedessen 1,2-Sulfen-benzoesäureimid genannte Produkt dürfte aus der Sulfensäure durch Wasserabspaltung entstanden sein:



Dieses enthält dann benzoylierbaren Wasserstoff. Die geringen Ausbeuten, die durch die obige Benzoylierung des Diamids der Dithiosalicylsäure bei Gegenwart von Natronlauge erhalten wurden, ließen den Schluß ziehen, daß auch dieses Benzoat durch deren Überschuß wieder rückläufig gespalten worden war, daß aber bei Vermeidung eines Überschusses derselben die Rückwärtsspaltung hintangehalten zu werden vermochte.

Obige intermediär gebildete, nicht gefaßte Sulfensäure müßte also das eine Spaltprodukt des Disulfides sein. Es war die

Nach Schotten-Baumann:



Spaltung also nicht im Sinne der von Schiller und Otto aufgestellten Reaktionsgleichung

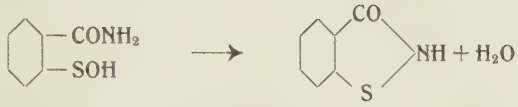
$$2\,C_6H_5{-}S{-}S{-}C_6H_5 + 4\,KOH = 3\,C_6H_5SK + C_6H_5{-}SO_2K + 2\,H_2O$$

in diesem Falle erfolgt, sondern es erwies sich die Prescottsche Ansicht als richtig, es war als primäres Produkt bei dieser Spaltung die Sulfensäure entstanden. Diese hatte infolge der räumlich günstigen Position der Amidogruppe Gelegenheit, sich unter 5-Ringbildung zu stabilisieren, indem sie nach Schema I (siehe vorige Seite) Wasser abspaltete. Es wird hiermit die Vermutung des primären Auftretens von Sulfensäure bei Disulfidspaltungen nicht allein als berechtigt erwiesen, sondern auch ganz besonders die Annahme durch obige Reaktion gestützt. Bekanntlich hatte, wie eingangs erwähnt, Fromm das Auftreten von Sulfensäure bei der Spaltung von Dinitrodiphenyldisulfid und später Prescott bei der Spaltung von Disulfiden mit konzentrierter Schwefelsäure angenommen. Aber auch die Prescottsche Aufstellung eines Gleichgewichts von dem Schema

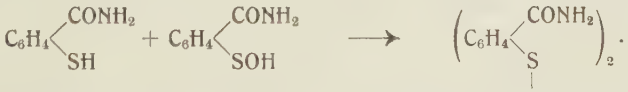
$$Ar{-}S{-}S{-}Ar + H_2O \rightleftarrows Ar{-}SOH + ArSH$$

konnte durch den Versuch bewiesen werden. Kochte man das Dithiosalicylsäurediamid mit Sodalösung, so ging es zwar unter teilweiser Verseifung (denn Ammoniak und Kohlensäure wurden frei) in Lösung und beim Erkalten fiel das Disulfid wieder aus. Also hatte siedende Sodalösung eine Verschiebung im Sinne des Pfeiles nach rechts bewirkt. Natronlauge wirkt in der Kälte bereits bis zur Vollständigkeit ein, nimmt man sie durch Neutralisieren mit Salzsäure weg, so erhält man Disulfid zurück. Ein Teil aber der entstandenen Sulfensäure hatte sich in diesem Falle zum Ring stabilisiert (nämlich durch die oben erwähnte Wasserabspaltung aus dem Wasserstoff der Säureamidgruppe und dem Hydroxyl der Sulfensäuregruppe) und war aus obigem Gleichgewicht „abgefangen", konnte somit nicht mehr die ihr entsprechende Menge Mercaptan zum Disulfid

reoxydieren. Die geringe Ausbeute, d. h. die Unvollständigkeit der Reaktion



erklärt sich jedenfalls aus der langsamen Bildungsgeschwindigkeit des Ringes. Ein Gleichgewicht ist hierbei nicht anzunehmen, da ja Natronlauge selbst bei der Siedehitze auf den Ring nicht spaltend einwirkt. Hatte man also das Diamid der Dithiosalicylsäure mit Natronlauge verrieben, so trat vollständige Aufspaltung der Schwefel-Schwefelbindung ein und aus dem Reaktionsgemisch ließ sich der gebildete Ringkörper infolge der geringen Löslichkeit seines Natriumsalzes nahezu vollständig aussalzen. Die zurückbleibende Lösung enthält dann noch Mercaptan und Sulfensäure im Gleichgewicht, und zwar mußte sich die Annahme bestätigen, daß eine dem stabilisierten Sulfensäureprodukt entsprechende überstehende Menge Sulfhydryl darin enthalten sei. Dies ergab der Versuch. Beim Ansäuern mit Salzsäure entstand sofort eine Fällung des Disulfids durch Zusammentreten der Stoffe



Das überschüssige Sulfhydryl, das in Wasser leicht löslich ist, wurde, da es mit Äther schwer ausschüttelbar ist, durch Oxydation mit Eisen-3-chlorid in das Disulfid übergeführt.

Es bleibt nun noch eine Benennung des ringförmigen Körpers übrig. Wie allgemein Oxazole und Isoxazole unterschieden werden, so auch Thiazole mit der Atomfolge S—C—N und Isothiazole mit der Folge S—N—C. Der in Frage kommende Körper gehört also in die Reihe des Benzisothiazolons. Dies entspricht auch der Jacobsonschen Nomenklatur.

Die Konstitution dieses Körpers geht einwandfrei durch seine weiter unten angeführte Synthese und sein Verhalten gegen

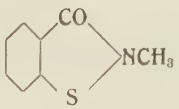
Oxydationsmittel hervor. Oxydiert man die Sodalösung des Isothiazolons mit Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man nach dem Ansäuern Saccharin:

Ebenso erhält man aus dem Phenylderivat, dessen Eisessiglösung oxydiert wurde, Phenylsaccharin:

In viel besserer Ausbeute als bei der Spaltung des Disulfides des Diamids mit Natronlauge läßt sich das Isothiazolon auf die folgende Art und Weise erhalten. Die Schwefel-Schwefelbindung des Diamids und auch des Dianilids wird durch Zugeben von Bromtetrachlorkohlenstofflösung zur Tetrakohlenstoffsuspension in deutlich erkennbarem Umsatze in ein gelbes Kristallpulver, das sich beim Befeuchten tiefrot färbt, beim Anilid ist es karminrot, verwandelt. Jedenfalls ist die sehr empfindliche Schwefel-Schwefelbindung der erste Angriffspunkt der Einwirkung von Brom, und die Bildung des Schwefelbromides erfolgt mit größerer Geschwindigkeit als die Kernsubstitution oder die Bildung eines Nitrylbromides, da ja im allgemeinen Säureamide ihren am N befindlichen Wasserstoff gegen Brom ersetzen lassen. Auf die Isolierung des Bromids wurde kein Wert gelegt, da es schon beim Liegen an der Luft BrH abspaltet und da ja allgemein die Schwefelbromide eine geringere Beständigkeit als die Schwefelchloride besitzen. Außerdem kommt hier noch die räumlich nahe gelegene Amidogruppe, die ohnehin eine anziehende Wirkung auf den innermolaren, negativen Rest infolge ihrer Basizität ausüben wird, und unter Br-H Abspaltung den Ring liefert, in Betracht. Dagegen zeigt schon das Anilid eine etwas größere Beständigkeit des Schwefel-

bromids. Der Bromwasserstoff wurde am besten durch Erhitzen der Schwefelbromidsuspension in Eisessig abgespaltet. Die Bromierung von vornherein in Eisessig verbietet sich aus dem bereits erwähnten Grunde[1]. Es geht nämlich die Reaktion weiter und es resultiert eine höhere Oxydationsstufe des Schwefels. Dies ist beim Anilid deutlich zu erkennen. Rührt man nämlich in die Eisessigsuspension die theoretische Menge Bromeisessiglösung ein, so verschwindet das Brom an der Eintropfstelle, im übrigen bleibt aber die weiße Farbe des Disulfides bestehen und ein Umsatz hat sich insofern nicht bemerkbar gemacht.

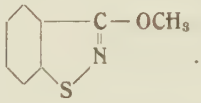
Als weiterer Beweis für die Konstitution des besagten Ringes ist ferner auch die Bildung des N-Methylderivates anzusehen. Auch hier wird wieder zunächst das gelbe Pulver des unbeständigen Bromides aus dem Methylamid der Dithiosalicylsäure erhalten, das sich dann bei der BrH-Abspaltung unter siedendem Eisessig insofern anders verhält, als ein darin schwerlöslicher Körper kristallisiert: Das Bromwasserstoffsalz des N-Methylisothiazolons, aus dem dann die Base



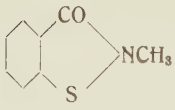

mit Natronlauge in Freiheit gesetzt wird. Es liefert die Base auch mit Chlorcalcium eine Doppelverbindung und läßt sich so nicht ihre Ätherlösung trocknen. Wie beim Isatin, so mußte auch hier ein zweites Methylderivat existieren, nämlich der Sauerstoff-Methyläther. Und dies war in der Tat der Fall. Wird das Silbersalz des Benzoisothiazolons mit Jodmethyl unter Druck auf dem Wasserbade erhitzt, so entstehen beide Isomeren nebeneinander. Sie lassen sich auf bequeme Weise durch Wasserdampfdestillation trennen, wobei nur der Sauerstoffäther übergeht. Er ist flüssig, kann im Vakuum destilliert

[1] Seite 12.

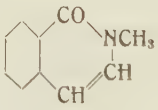
werden und besitzt einen eigentümlichen, anhaftenden Geruch. Seine Formel entspricht dem Schema:



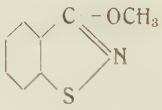
Im Wasserdampfrückstand befindet sich als Öl das Stickstoffderivat, das durch Vakuumdestillation weiter gereinigt werden kann. Daß in ihm die Methylgruppe am Stickstoff haftet, geht daraus hervor, daß es ja auch, wie oben erwähnt, aus dem Schwefelbromid des Methylamids der Dithiosalicylsäure und Bromwasserstoffabspaltung unter Ringschluß hergestellt worden ist; ferner sich mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig zum N-Methyl-Saccharin oxydieren ließ. Die Konstitutionsformel des Sauerstoffäthers ergibt sich dann daraus per exclusionem. Eine Aufspaltung des N-Methylderivates durch Kochen mit Alkali, ähnlich wie beim Benzoat, und eine Konstitutionsbestimmung auf diesem Wege ließ sich nicht erreichen. Eine sehr schöne Parallele mit einem anderen Körper läßt sich ziehen. Wenn man das Schwefelatom des Benzoisothiazolons gegen die CH = CH-Gruppe ersetzt denkt, so erhält man statt



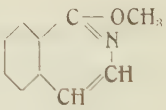
Fp. 54°



Fp. 54°



flüssig



flüssig

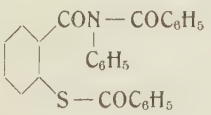
die Methylderivate des Isocarbostyrils bzw. 1-Oxyisochinolins[1], von denen auch das N-Methylderivat bei demselben Temperaturpunkte schmilzt, während der Sauerstoffäther flüssig ist.

Das Anilid der Dithiosalicylsäure verhält sich insofern von dem entsprechenden Amid verschieden, als die Schwefel-

[1] B. **27**, 205; J. pr. **47**, 37; M. **141**; Beilstein IV, 302.

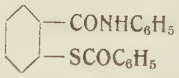
Schwefelbindung hier eine größere Beständigkeit gegen Alkali zeigt. Erst durch längeres Kochen mit Natronlauge ließ sich eine vollständige Aufspaltung, allerdings unter teilweiser Verseifung erzielen. Natürlich war hier der Prozeß unter den bedeutend energischeren Bedingungen bis zur Sulfinsäure gegangen und das N-Phenylbenzoisothiazolon konnte hier nicht gefaßt werden. Die alkalische Lösung enthielt also das Mercaptan, das im Gegensatz zu dem des Amids ein gegen Kohlensäure unbeständiges Natriumsalz bildet und ferner in Wasser unlöslich ist. Es konnte somit das Mercaptan aus dem alkalischen Reaktionsgemisch durch Einleiten von Kohlensäure isoliert werden und erwies sich als identisch mit dem durch Reduktion des Disulfids mit Zinkstaub und Eisessig erhaltenen. Nach dem Ansäuern und Filtrieren der Verseifungsprodukte konnte aus dem sauren Filtrat ein sodalöslicher Körper mit Äther ausgeschüttelt werden, der beim Stehen der Ätherlösung in langen Nadeln kristallisierte. Der Körper, der nicht sehr luftbeständig war, stellte jedenfalls die bei der Reaktion gebildete Sulfinsäure dar. Seine Menge reichte leider nicht zur Analyse hin.

Bei der Benzoylierung zeigte das Anilid ähnliche Verhältnisse wie das Amid. Zwar muß man hier die alkalische Lösung bzw. das Natriumsalz des Mercaptans benzoylieren und kann, wie erwähnt, die Disulfidspaltung nicht in so einfacher Weise, wie das beim Amid der Fall war, vollziehen. Nach Schotten-Baumann wird dann wieder zum Teil der der Reaktion verfügbare Wasserstoff insgesamt gegen den Benzoylrest ersetzt und es entsteht ein Dibenzoylderivat:




Nebenher wird noch ein Schwefelmonobenzoat erhalten (im Gegensatz zum Amid), dem infolge der Luftbeständigkeit und

seiner Synthese aus dem Natriumsalz nur die Konstitutionsformel:




zukommt. Dieses Produkt läßt sich natürlich bei der Benzoylierung unter Wasserausschluß, nämlich der des trockenen Natriumsalzes unter Benzol, in besserer Ausbeute erhalten.

## Praktischer Teil.

### 1. Dithiosalicylsäurechlorid.

Als Ausgangsmaterial diente die Dithiosalicylsäure[1]. Das technische Produkt wurde wie folgt gereinigt: Die Säure wurde mit kalter Sodalösung digeriert und das dabei auftretende lästige Blasentreiben durch wiederholten Zusatz einiger Tropfen Äther beseitigt. Das Filtrat wurde wiederholt mit Tierkohle gekocht, bis eine mit Säure gefällte Probe nahezu farblos war; dann wurde die Gesamtmenge noch heiß bei Gegenwart von Alkohol mit Salzsäure gefällt. Nur so konnte die Dithiosalicylsäure in Kristallen erhalten werden. Für die Darstellung ihres Chlorides und dessen Überführung in das Amid, bzw. Anilid, hat man als Methode die Patentschrift Bindschedler[2]. Es wird mit Phosphorpentachlorid verrieben, wodurch das Säurechlorid entsteht. Dies wird mit Ammoncarbonat erwärmt oder mit Ammoniak behandelt und zum Amid umgesetzt, das wie üblich durch Ausziehen des Ammonchlorides mit Wasser im Rückstand vorhanden ist. Zur Charakterisierung dient auch das Anilid, das aus dem Chlorid durch Verreiben mit Anilin erhalten wird; man fällt es mit Alkohol als Pulver aus. Diese Methode wurde gemäß neuerer Literaturstelle[3] dahin abgeändert, daß man statt des Phosphorpentachlorids das bequemer zu handhabende Thionylchlorid verwendet. 100 g Dithiosalicylsäure wurden mit 1 kg des käuflichen

---

[1] In dankenswerter Weise von der Firma Kalle & Co. in Biebrich zur Verfügung gestellt.

[2] D.R.P. 80713, Friedländer IV, 1266.

[3] B. **59**, 1077 (1926).

Thionylchlorids nach einigem Stehen auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach ungefähr $1^1/_2$ Stunden hat sich alle Säure in Gestalt des Chlorids im überschüssigen Thionylchlorid gelöst. Dieses wurde dann unter Druckverminderung auf dem Wasserbade abdestilliert und hinterläßt das grobkristalline Chlorid, das durch Auflösen in Benzol von einem zu vernachlässigenden Rückstande abgetrennt wird. Es kristallisiert dann aus dem Benzol in groben Prismen. Es kann durch Kochen seiner Benzollösung mit Silicagel vollkommen farblos erhalten werden und schmolz bei 153°. Rohausbeute ca. 80 g).

### 2. Dithiosalicylsäureamid.

Das Chlorid wird durch Einleiten von Ammoniak in seine Benzollösung in das Amid übergeführt, wobei das schwerlösliche Amid vermengt mit dem aus dem Umsatze entstandenen Ammonchlorid ausfällt. Dieses wird wie üblich entfernt und das Amid aus Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt 239°.

### 3. Dithiosalicylsäureanilid.

Das Säurechlorid wird mit der theoretischen Menge Anilin (2 Mol) verrieben, wobei es sich sehr energisch umsetzt. Das getrocknete Reaktionsprodukt wird von dem beigemengten salzsauren Anilin durch Ausziehen mit Wasser befreit und das Anilid aus sehr viel Anilin umkristallisiert. Man erhält es so in farblosen asbestartig-faserigen Kristallen. Hat man kein Säurechlorid zur Verfügung, so kann man auch die Säure solange mit Anilin (im Überschuß) am Rückfluß erhitzen, bis aus dem mit Alkohol gefällten Produkt sich nur noch geringe Mengen Säure mit Soda ausziehen lassen. Schmelzpunkt 243°.

### 4. Dithiosalicylsäuremethylamid.

In 13 g Dithiosalicylsäurechlorid, in siedender Benzollösung gelöst, wird Methylamin eingeleitet, das aus etwa 15 g (theoretisch

11 g) salzsaurem Methylamin mit 110 ccm 2 n Natronlauge in Freiheit gesetzt wird und das man mit Natronkalk trocknet. Zwecks rationellen Arbeitens mit dem teuren Methylamin verfährt man am besten so, daß man das Blasentempo beobachtet und danach die Erwärmung und das Zutropfen der Natronlauge richtet. Das filtrierte Reaktionsprodukt wird wieder durch Auskochen mit Wasser vom gebildeten salzsauren Methylamin befreit und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält derbe, kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 216,5°.

Analyse:

I. 0,1391 g Substanz: 0,2936 g $CO_2$; 0,0609 g $H_2O$.
II. 0,1006 g Substanz: p = 735; 7,5 ccm $N_2$ bei 15°.

Berechnet: 57,9 % C; 4,8 % H; 8,4 % N.
Gefunden: I. 57,6 % C; 4,9 % H; —
II. — — 8,3 % N.

## 5. Spaltung des Dithiosalicylsäureamids in Thiosalicylsäureamid und Benzoisothiazolon.

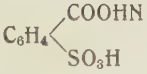
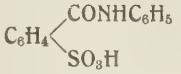
2 g Disulfid werden mit 6,6 ccm 2 n-Natronlauge, (also 1 Mol Disulfid mit 2 Mol Natronlauge) verrieben. Hierbei tritt deutlicher Umsatz ein. Das mikrokristalline Diamid geht in Lösung und Nadeln eines Natriumsalzes scheiden sich aus, die mit mehr Wasser in Lösung gebracht werden können. Es wurde auf dem Wasserbade bis zur entstehenden Ammoniakentwicklung (Einhängen von Lackmuspapier) erhitzt; die Flüssigkeit reagierte dann schwach alkalisch. Es wird dann mit Kochsalz ausgesalzen. Der Rückstand wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und stellt das Natriumsalz des Benzoisothiazolons dar. Dieses wird in Wasser gelöst und aus der heißen Lösung das Benzo-isothiazolon mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Es kristallisiert beim Erkalten in Nadeln aus (0,488 g). Das Filtrat wird mehrmals ausgeäthert und liefert noch 0,200 g. Es ist infolge Mischschmelzpunktes identisch mit dem weiter unten (siehe Nr. 7) erhaltenen.

Schmelzpunkt 158°. Das Filtrat vom Aussalzen wird mit Salzsäure angesäuert. Man erhält eine Fällung von Disulfid 0,750 g. Das Filtrat hiervon besitzt den für das Mercaptan charakteristischen Geruch und es wird mit Eisentrichlorid durch Oxydation zum Disulfid, da es mit Äther nur unvollständig ausschüttelbar ist, oxydiert und als solches isoliert; 0,400 g. Es wurden also 0,688 g des Benzoisothiazolons, 0,750 g Disulfid und 0,400 g Mercaptan, insgesamt also 1,838 g isoliert. Wenn auch diese Zahlen nicht scharf aufeinander passen, was wohl darauf zu begründen ist, daß ein beträchtlicher Teil des Mercaptans sich in Disulfid infolge Luftoxydation verwandelt hat, ein geringerer Teil des Isothiazolons nicht vollständig ausgesalzen und ausgeäthert worden ist, so berechtigt der Versuch doch immerhin zu dem Schlusse, daß die Aufspaltung der Schwefel-Schwefelbindung des Diamids sich unter Bildung einer dem Ringschluß entsprechenden Menge Mercaptan vollzieht, weiterhin ungeschlossene Sulfensäure mit Mercaptan unter Wasserabspaltung zu Disulfid zusammentritt.

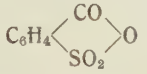
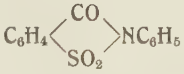
### 6. Spaltung des Dithiosalicylsäureanilids.

5,5 g Anilid werden mit 33 %iger Natronlauge solange gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Der Überschuß der Natronlauge wurde bis zur bleibenden Trübung abgestumpft und dann $CO_2$ eingeleitet, so lange als noch eine Fällung entsteht. Es fällt das Meraptan in einer Menge von mehr als 3 g vom Schmelzpunkt 110°. Seine Identität mit dem durch Reduktion des Disulfids mit Zinkstaub und Eisessig erhaltenen wurde durch Mischschmelzpunkt festgestellt. Das Filtrat hiervon liefert beim Ansäuern die verseiften Produkte. Diese werden abgenutscht und das saure Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther ließ beim Stehen über Nacht lange, sodalösliche Nadeln fallen, die bei etwa 135° schmolzen, zur Analyse nicht ausreichten und jedenfalls die bei der Spaltung erhaltene Sulfinsäure darstellten. Der Verdunstungsrückstand des Äthers war ein Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen

war; es wurde mit dem (durch Eindampfen der nach dem Ausschütteln mit Äther verbleibenden kochsalzhaltigen, sauren, wäßrigen Lösung erhaltenen) Rückstände vereinigt und mit Thionylchlorid behandelt. Es mußten dann etwa die durch Spaltung und Verseifung entstandenen Sulfosäuren


und


durch Wasserentzug die Ringe


und


liefern. Es konnten auch geringe Mengen bei diesen Temperaturpunkten schmelzender Stoffe erhalten werden. Ihre geringe Ausbeute ließ aber eine genauere Identifizierung nicht zu.

### 7. Benzoisothiazolon.

Man verreibt im Mörser 2 g Diamid mit Tetrachlorkohlenstoff und trägt unter gutem Rühren 0,35 ccm Brom (in Tetrachlorkohlenstoff gelöst) portionsweise ein. Man nutscht den erhaltenen gelben Körper ab, der jedenfalls das Schwefelbromid darstellt. Schon beim Liegen an der Luft wird BrH frei, indem dieser innermolar aus dem Wasserstoff der Amidgruppe und dem am Schwefel haftenden Brom entsteht. Die BrH-Abspaltung kann begünstigt werden durch portionsweises Eintragen des Pulvers in Sodalösung, wobei es unter vorübergehender Rotfärbung in Lösung geht. Als am geeignetsten erwies sich die Austreibung des BrH unter siedendem Eisessig, wobei die Substanz allmählich in Lösung geht. Beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt dann der Körper in gelblichen Kristallen aus, die aus Wasser umkristallisiert werden können. Sein Schmelzpunkt ist 157—158°. Ausbeute: 1,6 g aus 2 g. Die Kristalle können vollkommen farblos erhalten

werden, wenn man den Körper im Vakuum destilliert. Sein Kochpunkt ist ungefähr 200°.

Analyse:

I. 0,1584 g Substanz: 0,3222 g $CO_2$, 0,0510 g $H_2O$.
II. 0,1090 g Substanz: p = 735, 9,3 ccm $N_2$ bei 18°.

Berechnet: 55,6 % C; 3,3 % H; 9,3 % N.
Gefunden: I. 55,5 % C; 3,6 % H; —
II. — — 9,4 % N.

Durch Kochen mit Natronlauge läßt sich keine Spaltung des Ringes erzielen, vielmehr fällt nach dem Ansäuern mit HCl das unveränderte Ausgangsmaterial wieder in Kristallen aus.

### 8. N-Phenyl-benzoisothiazolon.

4 g Anilid werden in Tetrachlorkohlenstoffsuspension mit 0,47 g ccm Brom (in Tetrachlorkohlenstoff) verrieben, genutscht und der karminrote Rückstand mit Eisessig gekocht, so lange, bis alles in Lösung gegangen ist. Es wird dann die Eisessiglösung in Wasser eingegossen und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 143° bis 144°. Ausbeute: 3,6 g. Substanz ist im Vakuum destillierbar, Kochpunkt bei ca. 205° (ist aber sehr schwer flüchtig).

Analyse:

I. 0,1318 g Substanz: 0,3330 g $CO_2$; 0,0488 g $H_2O$.
II. 0,1004 g Substanz: p = 756; 5,6 ccm $N_2$ bei 17°.

Berechnet: 68,7 % C; 4,0 % H; 6,2 % N.
Gefunden: I. 68,9 % C; 4,1 % H; —
II. — — 6,4 % N.

### 9. N-Methyl-benzoisothiazolon.

Auf 4 g Methylamid, das im Mörser fein verrieben ist, wird in Tetrachlorkohlenstoffsuspension 0,64 ccm Brom in

$CCl_4$-Lösung unter gutem Rühren eingetragen und das Bromid abgenutscht. Der BrH wird dann wieder unter siedenden Eisessig abgespalten. Dabei scheiden sich graue Kristalle ab, die nichts weiter als das bromwasserstoffsaure Salz des N-Methylbenzoisothiazolons sind und die bei 216° unter Zersetzung schmelzen. Aus ihnen wird die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Der Äther wird mit Kali getrocknet. Er hinterläßt beim Verdunsten Kristalle vom Schmelzpunkt 54°, beim Verreiben mit Salzsäure entsteht das bei etwa 130° unter Zersetzung schmelzende salzsaure Salz.

### 10. Darstellung des 3-Methoxy-benzoisothiazols neben N-Methyl-benzolisothiazolon.

5 g des Benzolisothiazolons werden mit der theoretischen Menge 2 n-Sodalösung, also 16 ccm, gelöst und die Lösung mit 5,6 g Silbernitrat in wäßriger Lösung umgesetzt. Es fällt das mikrokristalline Silbersalz, das im Trockenschrank bei 130° gut getrocknet, dann staubfein gepulvert und in einer Druckflasche mit der theoretischen Menge Jodmethyl im siedenden Wasserbade umgesetzt wird. Auf 1 g Silbersalz wurden etwas mehr als 0,6 g Jodmethyl angewandt. Man erhitzt ungefähr 4 Stunden, es hat sich dann ein gelber, öldurchtränkter Brei von Jodsilber gebildet. Dieser wird wie folgt aufgearbeitet. Er wird so lange mit Äther am Rückfluß extrahiert, bis eine verdunstende Probe kein Öl mehr hinterläßt. Der Äther wird aus einem Rundkolben verjagt, wobei ein gelbes Öl hinterbleibt, das ein Gemenge der beiden Isomeren, nämlich der N-Methylverbindung und des O-Methyläthers darstellt. Man bläst dann solange Wasserdampf durch das Gemenge, bis keine Öltropfen mehr übergehen. Das Destillat enthält den Methyläther, der in Äther aufgenommen, aus einem Claisenkolben im Vakuum destilliert wird; er geht bei 115° ziemlich konstant über.

Analyse:

I. 0,1654 g Substanz: 0,3530 g $CO_2$; 0,0618 g $H_2O$.
II. 0,1118 g Substanz: p = 757; 8,4 ccm $N_2$ bei 18°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Berechnet: | 58,2 % C; | 4,2 % H; | 8,5 % N. |
| Gefunden: I. | 58,2 % C; | 4,2 % H; | — |
| II. | — | — | 8,7 % N. |

Im Rückstand der Wasserdampfdestillation befindet sich die N-Methylverbindung; sie wird ebenfalls mit Äther aufgenommen und im Vakuum fraktioniert. Ihr Kochpunkt ist 175°. Kristalle erhält man aus viel, niedrig siedendem Ligroin. Sie schmelzen bei 54°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Methylamid gewonnenen erweist seine Identität mit jenem.

Analyse:

I. 0,1200 g Substanz: 0,2556 g $CO_2$; 0,0472 g $H_2O$.
II. 0,1373 g Substanz: p = 745; 10,5 ccm $N_2$ bei 17°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Berechnet: | 58,2 % C; | 4,2 % H; | 8,5 % N. |
| Gefunden: I. | 58,1 % C; | 4,4 % H; | — |
| II. | — | — | 8,7 % N. |

## 11. Oxydation der Benzoisothiazolone zu den entsprechenden Saccharinen.

### a) Des Benzoisothiazolons.

Das in Nr. 7 hergestellte Produkt wird in Natronlauge gelöst und mit 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, darauf mit Salzsäure angesäuert und das Saccharin mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherverdunstungsrückstand wird aus Wasser umkristallisiert und liefert Kristalle vom Schmelzpunkt 220°, also mit dem in der Literatur[1] ver-

[1] B. **12**, 470.

zeichneten übereinstimmend. Ferner ist der dem Saccharin charakteristische süße Geschmack des Körpers vorhanden.

b) Des N-Phenylbenzoisothiazolons.

Das in Nr. 8 dargestellte Phenylderivat wird in Eisessig gelöst und einige Zeit mit 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd erhitzt, dann wird der Eisessig durch Neutralisation gebunden und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherverdunstungsrückstand wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert und zeigte den aus der Literatur[1] bekannten Schmelzpunkt für N-Phenylsaccharin von 181°.

c) Des N-Methylbenzoisothiazolons.

Das in Nr. 9 hergestellte Methylderivat wird in Analogie mit dem Phenylderivat in Eisessig mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Hier wurde der Ätherverdunstungsrückstand aus stark verdünntem Alkohol umkristallisiert und schmolz bei 130°, welcher Temperaturpunkt auch in der Literatur[2] (131—132°) für N-Methylsaccharin angegeben ist.

d) Das N-Benzoylbenzoisothiazolon

zeigte eine in anderer Richtung verlaufende Reaktion bei der Oxydation in Eisessig mit Wasserstoffsuperoxyd.

## 12. Die Reduktion des Dithiosalicylsäureamids.

Man suspendiert 4 g Disulfid in viel Wasser, trägt 1,2 g (75 %igen) Zinkstaub ein und erhitzt zum Sieden, wobei man nach und nach 20 ccm 2 n-Salzsäure zugießt. Man nutscht dann ab und im Filtrat befindet sich das Mercaptan gelöst. Man schüttelt es dann nach dem Erkalten soweit wie möglich

[1] B. **31**, 1658.
[2] C 1903 (2), 1120.

mehrmals mit Äther aus; was nicht in den Äther aufgeommen ist, kann durch Reoxydation mit Eisen-3-chlorid zu dem schwerlöslichen Disulfid aus der wäßrigen Lösung wieder gewonnen werden. Der Ätherverdunstungsrückstand ist dann das bei 140° schmelzende, an der Luft sich leicht reoxydierende Mercaptan. Der Äther wird zweckmäßig unter Kohlensäuredurchleiten verjagt. Das Mercaptan löst sich in Soda. Auf eine Analyse wurde insofern verzichtet, als ja der Wertunterschied in bezug auf das Disulfid innerhalb der Fehlergrenze liegt (seine Gewinnung durch die Spaltung des Dithiosalicylsäureamids siehe Nr. 5).

### 13. Reduktion des Dithiosalicylsäureanilids.

6 g Anilid werden mit Eisessig zum Sieden erhitzt und portionsweise 1,2 g Zinkstaub (75 %ig) eingetragen. Das Filtrat liefert nach dem Verjagen des Eisessigs (unter $CO_2$-Durchleiten) das aus verdünntem Alkohol kristallisierende Mercaptan vom Schmelzpunkt 110°. Die Kristalle sind etwas grünlich gefärbt (seine Gewinnung durch die Spaltung, siehe Nr. 6). Dieses Mercaptan ist luftbeständiger als das des Amids.

### 14. Darstellung der Benzoate.

a) Des S-Monobenzoates des Thiosalicylamids.

10 g des nach Nr. 12 erhaltenen Mercaptans werden in 33 ccm doppelt normaler Sodalösung gelöst und unter $CO_2$-Überleiten in einer Porzellanschale abgedunstet. Das trockene, staubfreie Natriumsalz des Mercaptans wird mit 9 g Benzoylchlorid unter Benzol umgesetzt. Die Reaktion verläuft dabei bereits in der Kälte unter Selbsterwärmung, sie wird durch Kochen vervollständigt, dann noch heiß filtriert, und das Filtrat setzt die Kristalle ab, die aus absolutem Alkohol in derben Kristallen ausfallen. Schmelzpunkt 135°.

Analyse:

I. 0,1370 g Substanz: 0,3299 g $CO_2$; 0,0538 g $H_2O$.
II. 0,1126 g Substanz: p = 754; 5,4 ccm $N_2$ bei 18°.

Berechnet: 65,4 % C; 4,3 % H; 5,5 % N.
Gefunden: I. 65,6 % C; 4,4 % H; —
II. — — 5,5 % N.

b) Benzoylierung des Dithiosalicylsäureamids.

4 g Diamid werden mit 50 ccm 2 n-Natronlauge übergossen und ohne Rücksicht, ob alles gelöst ist, mit 15 g Benzoylchlorid, das allmählich zugesetzt wird, geschüttelt. Es hat sich zunächst ein schmieriges Produkt abgeschieden, das beim Stehen über Nacht fest wird. Es wird mit Äther verrieben, um die eingeschlossene Benzoësäure heraus zu lösen. Die Ausbeute des so erhaltenen Rohprodukts beträgt nur 4 g. Bei einer Schmelzpunktsprobe erweist es sich als nicht einheitlicher Körper; bei 175° trat Erweichen ein und bei 200° war erst alles zusammengelaufen. Die Trennung des Gemenges wurde bewerkstelligt durch Verreiben mit Äther und Auskochen mit Alkohol. Der Ätherrückstand war ein Dibenzoat vom Schmelzpunkt 135°; der Alkoholverdunstungsrückstand war ein Monobenzoat vom Schmelzpunkt 167° (seine spezielle Darstellung siehe Seite 17). Der in beiden Lösungsmitteln unlösliche Rest ist ein Tribenzoat vom Schmelzpunkt 220—222° nach viermaligem Umkristallisieren aus Xylol, in das es sehr schwer hineingeht. In den meisten sonstigen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Seine

Analyse:

I. 0,0982 g Substanz: 0,2608 g $CO_2$; 0,0368 g $H_2O$.
II. 0,1246 g Substanz: 0,0612 g $BaSO_4$.
III. 0,0878 g Substanz: p = 744; 2,4 ccm $N_2$ bei 16°.

Gefunden: I. 72,5 % C; 4,2 % H; — —
II. — — 6,8 % S; —
III. — — — 3,1 % N.

Eine weitere Analyse:

I. 0,1234 g Substanz: 0,3262 g $CO_2$; 0,0477 g $H_2O$.
II. 0,1791 g Substanz: 0,0878 g $BaSO_4$.
III. 0,0936 g Substanz: p = 745; 2,5 ccm $N_2$ bei 17°.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gefunden: | I. 72,1 % C; | 4,3 % H; | — | — |
| | II. — | — | 6,7 % S; | — |
| | III. — | — | — | 3,0 % N. |
| Berechnet: | 72,23 % C; | 4,1 % H; | 6,9 % S; | 3,0 % N. |

Das Produkt wird durch Aufkochen mit 2 n-Natronlauge nicht angegriffen. Erst mit alkoholischer Kalilauge ist es spaltbar, mit Eisessig wird es zum Dibenzoat abgebaut.

### c) Darstellung des Dibenzoates aus dem Tribenzoat durch Abbau.

Das Tribenzoat wird mit genügender Menge Eisessig gekocht und zwar solange, bis alles in Lösung gegangen ist, beim Erkalten fällt dann nichts mehr aus. Man versetzt dann mit heißem Wasser die heiße Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung; beim Erkalten erhält man dann nadelförmige, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 135° nach Umkristallisation aus absolutem Alkohol.

Analyse:

I. 0,0878 g Substanz: 0,2242 g $CO_2$; 0,0350 g $H_2O$.
II. 0,0854 g Substanz: p = 741; 3,2 ccm $N_2$ bei 16°.
0,0868 g Substanz: p = 750; 3,1 ccm $N_2$ bei 17°.
III. 0,1733 g Substanz: 0,1127 g $BaSO_4$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Berechnet: | 69,8 % C; | 4,2 % H; | 8,9 % S; | 3,9 % N. |
| Gefunden: | I. 69,67 % C; | 4,45 % H; | — | — |
| | II. — | — | 9,0 % S; | — |
| | III. — | — | — | 4,2 % N. |
| | — | — | — | 4,1 % N. |

Die Molekulargewichtsbestimmung des Körpers wurde nach der Methode K. Rast[1] ausgeführt und ergab:

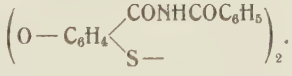
0,0406 g Substanz in 0,114 g Kampfer $\Delta = 39^0$.

$C_{21}H_{15}O_3NS$. Berechnet: 361.
Gefunden: 365,3.

Diese Verbindung wird bei gelindem Erwärmen mit 2n-Natronlauge verseift.

### d) Gewinnung des N-,N'-Dibenzoyldithiosalicylsäurediamids.

4 g Diamid werden bei Gegenwart von etwas überschüssiger Natronlauge (25 ccm doppelt normaler) mit 2 Mol, das sind 3,6 g, Benzoylchlorid benzoyliert. Es entsteht, wenn alles eingetropft ist, eine kanariengelbe Färbung des Reaktionsgemisches. Es wird dann angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherverdunstungsrückstand wird wiederholt mit Äther aufgenommen und abgedunstet. Es hinterbleibt beim Verreiben mit Alkohol ein Körper, der nach mehrmaliger Kristallisation aus Xylol bei 191° schmolz. Er ergab sich aus Analyse und Molekulargewicht als:



Analyse:

I. 0,1016 g Substanz: 0,2432 g $CO_2$; 0,0336 g $H_2O$.
II. 0,1006 g Substanz: p = 735; 4,8 ccm $N_2$ bei 12°.

Berechnet: 65,5 % C; 3,9 % H; 5,5 % N.
Gefunden: I. 65,3 % C; 3,7 % H; —
II. — — 5,5 % N.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode Rast ausgeführt, indem 0,0304 g Substanz in 0,0756 g Kampfer gelöst wurden.

$\Delta = 31^0$.

Molekulargewicht: $C_{28}H_{20}O_4N_2S_2$. Berechnet: 512.
Gefunden: 516,9.

Denselben Körper auf anderem Wege darzustellen, nämlich durch Erhitzen des Dithiosalicylsäureamids mit Benzoylchorid auf ungefähr 140°, führte zu negativen Ergebnissen.

e) Darstellung des Dibenzoates aus dem Diamid.

4 g Diamid werden in Wasser suspendiert und abwechselnd 2 Mol, also 7,3 g Benzoylchlorid (auf 1 Mol Diamid also 2 Mol Säurechlorid und 2 Mol Lauge, also 25 ccm 2 n-NaOH) tropfenweise unter Umschütteln des verkorkten Kolbens zugesetzt. Es schwimmen Kristallflocken im Reaktionsgemisch, die nach Verreiben mit Äther und Abdunsten sich als Dibenzoat erwiesen. Der Verreibungsrückstand war wieder das bei 167° schmelzende Benzoat des Benzoisothiazolons.

f) Darstellung des Benzoates des Benzoisothiazolons.

4 g des Thiazolons werden mit der theoretisch notwendigen Menge 2 n-Sodalösung, das sind 13 ccm, erwärmt und eingedunstet. Der Rückstand unter zeitweiligem Pulverisieren bei 130° vollkommen getrocknet. Das Pulver wird dann mit 1 Mol (3,7 g) Benzoylchlorid unter Erwärmen umgesetzt. Das Benzol wird dann verjagt und mit Wasser ausgekocht. Der abgenutschte und getrocknete Rückstand wird dann aus Xylol umkristallisiert; man erhält farblose, lange, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt $167^1/_2$°. Ausbeute theoretisch. Dieses Produkt wurde auch nach der Schotten-Baumannschen Reaktion, nämlich bei der Benzoylierung des Dithiosalicylsäureamids, jedoch in geringerer Ausbeute erhalten.

Analyse:

I. 0,1541 g Substanz: 0,3727 g $CO_2$; 0,0482 g $H_2O$.
II. 0,0858 g Substanz: p = 759; 4,2 ccm $N_2$ bei 20°.

Berechnet: 65,9 % C; 3,5 % H; 5,5 % N.
Gefunden: I. 66 % C; 3,5 % H; —
II. — — 5,6 % N.

g) Spaltung des Benzoates des Benzoisothiazolons.

2 g des N-Benzoates werden in wenig Aceton suspendiert, worin es in der Kälte wenig löslich ist; dann werden 4 ccm 2 n-Natronlauge unter gutem Rühren eingetropft. Bei Zugabe des letzten Tropfens ist alles unter Gelbfärbung in Lösung gegangen. Das Reaktionsgemisch gibt mit Ferrizyankalilösung eine Fällung, die jedoch anorganische Substanz enthält. Es wird daher das gebildete Mercaptan durch Luftdurchleiten zum Disulfid oxydiert, was sich sehr langsam vollzieht. Die entstandene Fällung wird aus Xylol umkristallisiert und schmilzt bei 191°; erwies sich identisch mit dem nach d) erhaltenen. — Besser wurde verfahren die obige gelbe, alkalische Lösung mit Salzsäure anzusäuern und die Fällung mit Alkohol auszukochen. — Verwendet man kein Aceton, sondern verreibt nur mit Natronlauge, so ist ein großer Überschuß erforderlich, um alles in Lösung zu bringen. Beim Ansäuern mit Salzsäure erhält man aus der farblosen Reaktionslösung das Dithiosalicylsäurediamid.

h) Benzoylierung des Thiosalicylsäureanilids nach Schotten-Baumann.

Benzoyliert man das nach Nr. 13 erhaltene Mercaptan bei Gegenwart von Natronlauge, so erhält man ein festes Reaktionsprodukt, das getrocknet und wie folgt aufgearbeitet wird: Man verreibt zunächst mit Alkohol; in Lösung geht nur das Monobenzoat. Schmelzpunkt 140°. Der schwerlösliche Rückstand ist das Dibenzoat Schmelzpunkt 164°. Dies wird aus Xylol umkristallisiert. Mikrokristalline farblose Nadeln.

Analyse:

I. 0,0984 g Substanz: 0,2685 g $CO_2$; 0,388 g $H_2O$.
II. 0,0924 g Substanz: p = 742; 2,8 ccm $N_2$ bei 15°.

Berechnet: 74,1 % C; 4,4 % H; 3,2 % N.
Gefunden: I. 74,4 % C; 4,4 % H; —
II. — — 3,4 % N.

### i) Darstellung des Monobenzoates des Thiosalicylsäureanilids.

Das Monobenzoat wird in guter Ausbeute aus dem Mercaptan erhalten, indem man dies mit der theoretisch erforderlichen Menge Natronlauge eindunstet. Das Natriumsalz, das vollkommen trocken sein muß, wird im Trockenschrank bei 130° gut getrocknet und staubfein gepulvert, dann unter Benzol mit Benzoylchlorid versetzt und zum Sieden erhitzt. Es wird heiß filtriert und auskristallisieren lassen. Beim Umkristallisieren aus Benzol erhält man dann den Schmelzpunkt 140°. Schöne farblose Kristalle.

Analyse:

I. 0,1134 g Substanz: 0,2989 g $CO_2$; 0,0466 g $H_2O$.
II. 0,0983 g Substanz: p = 753; 3,7 ccm $N_2$ bei 20°.

Berechnet: 72,1 % C; 4,5 % H; 4,2 % N.
Gefunden: I. 71,9 % C; 4,6 % H; —
II. — — 4,3 % N.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg im Juli 1924 begonnen und im März 1927 abgeschlossen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Regierungsrat, Prof. Dr. A. Reissert, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung und das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

## Lebenslauf.

Ich, Erich Manns, wurde am 22. Juli 1899 zu Gelnhausen geboren als Sohn des Rentners Christian Manns und seiner Ehefrau Luise, geb. Pfaff. Staatsangehörigkeit: Preußen.

Von Ostern 1907 bis Ostern 1909 besuchte ich die Mittelschule meiner Vaterstadt, wurde 1909 in die Realschule dortselbst aufgenommen und besuchte dann von 1910 bis Juni 1917 das Gymnasium zu Büdingen, von wo aus ich zum Heeresdienst eingezogen wurde.

Ich erhielt auf Grund Ministerialerlasses das Reifezeugnis Ostern 1919.

Im Februar 1919 aus dem Heeresdienst entlassen, studierte ich zunächst im Sommer 1919 an der Universität Frankfurt a. M. Chemie; Wintersemester 1919/20 in Erlangen; ab Sommersemester 1920 in Marburg.

Das erste Verbandsexamen bestand ich Ostern 1922, das zweite im Juni 1924.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:

Prof. v. Auwers, Claussen, Strecker, Thiel, Weigel, Reissert, Krollpfeiffer, Wittig, Ziegler.